

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10116016 A

(43) Date of publication of application: 06.05.88

(51) Int. Cl

G03H 1/18
B32B 15/08
B42D 15/10
B44C 1/17

(21) Application number: 08287567

(71) Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22) Date of filing: 09.10.98

(72) Inventor: TAJIMA SHINJI
YOSHIDA KOJI

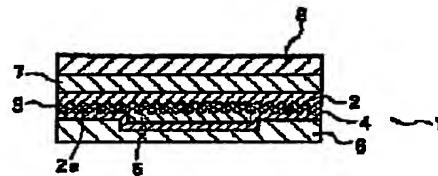
(54) OPTICAL DIFFRACTION PATTERN MOLDING

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the metal luster of a metallic reflection layer from being lost with lapse of time with an optical diffraction pattern molding having the layer constitution obtd. by successively laminating a transparent reflection layer consisting of a thin film of a metal oxide and the metallic reflection layer consisting of a metallic thin film on an optical diffraction pattern forming layer.

SOLUTION: This optical diffraction pattern molding 1 has the layer constitution obtd. by successively laminating the transparent reflection layer 3 consisting of the thin film of the metal oxide and the metallic reflection layer 4 consisting of the metallic thin film on the relief surface 2 of the optical diffraction pattern forming layer 2 formed with the interference fringes of the optical diffraction patterns as a surface relief. In such a case, the metallic reflection layer 4 is formed by using the metal having the ionization energy larger than the ionization energy of the metal in the metal oxide forming the transparent reflection layer 3.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical diffraction pattern formation object characterized by coming to form a metallic reflective layer using a metal with larger ionization energy than the metal in the metallic oxide concerned while the interference fringe of an optical diffraction pattern forms a transparency reflecting layer in the relief side of the optical diffraction pattern formation layer formed as surface relief with the thin film of a metallic oxide in the optical diffraction pattern formation object which comes to carry out the laminating of a transparency reflecting layer and the metallic reflective layer one by one.

[Claim 2] TiO₂ from -- optical diffraction pattern formation object according to claim 1 which formed the transparency reflecting layer with the becoming thin film.

[Claim 3] Claim 1 which comes to carry out the laminating of an optical diffraction pattern formation layer, a transparency reflecting layer, a metallic reflective layer, and the adhesives layer one by one on a base material sheet, or an optical diffraction pattern formation object given in two.

[Claim 4] Claims 1 and 2 by which the information-display layer was formed in a part of laminating interface of a transparency reflecting layer and a metallic reflective layer, or an optical diffraction pattern formation layer given in three.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an optical diffraction pattern formation object.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, optical diffraction pattern formation objects which can reproduce a three-dimensional three dimensional image, such as a diffraction grating and a hologram, are increasingly prepared in many, such as fanciness, and a credit card since it says that it excels in security nature, an ATM card and various gold notes.

[0003] These people the interference fringe of an optical diffraction pattern as one of such the optical diffraction pattern formation objects to the relief side of the optical diffraction pattern formation layer formed as surface relief The transparency reflecting layer which consists of matter with which a refractive index differs from an optical diffraction pattern formation layer, The thing which comes to carry out the laminating of the information-display layer formed in a part of lower layer transparency reflecting layer concerned and the metallic reflective layer formed with the metal thin film which has desired metallic luster one by one is proposed previously (JP,7-129069,A).

[0004] When this is observed from a transparency reflecting layer side, this optical diffraction pattern formation object The solid image which carries out image formation by the reflected light from a transparency reflecting layer, and the solid image which carries out image formation by the reflected light from the metallic reflective layer located in the lower layer side of an information-display layer Since it can be made to side with the information which recorded the transparency reflecting layer on the information-display layer spaced and observed and the beautiful metallic luster of a metallic reflective layer appears in the background of the reconstruction image by the optical diffraction pattern, Compared with the well-known optical diffraction pattern formation object, it has conventionally the advantage of having excelled fanciness and security nature further.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, when the optical diffraction pattern formation object was produced with the configuration like the above, in the optical diffraction pattern formation object acquired, the metallic luster of a metallic reflective layer is lost with time, the solid image by the reflected light from the metallic reflective layer concerned was also no longer obtained, it might be unacquainted and the thing was able to see in the part.

[0006] While this invention persons studied the cause which such a problem produces, as a result of repeating research wholeheartedly that this should be solved, the phenomenon in which metallic luster is lost Although there are that by which the metallic luster of a metal thin film will be lost also with the combination of the quality of the material which happens by the interface of a metallic reflective layer and a transparency reflecting layer, and mainly forms both layers, and a thing without that right and an opaque reflecting layer may be formed with the thin film of a metallic oxide The knowledge that there are many by which metallic luster is lost especially in this case is acquired, and it came to complete this invention based on this knowledge.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention optical diffraction pattern formation object is characterized by coming to form a metallic reflective layer using a metal with larger ionization energy than the metal in the metallic oxide concerned while the interference fringe of an optical

diffraction pattern forms a transparency reflecting layer in the relief side of the optical diffraction pattern formation layer formed as surface relief with the thin film of a metallic oxide in the optical diffraction pattern formation object which comes to carry out the laminating of a transparency reflecting layer and the metallic reflective layer one by one.

[0008] if it is in this invention -- a transparency reflecting layer -- TiO₂ from -- forming with the becoming thin film is desirable. Moreover, on a base material sheet, this invention optical diffraction pattern formation object can also be considered as the configuration which comes to carry out the laminating of an optical diffraction pattern formation layer, a transparency reflecting layer, a metallic reflective layer, and the adhesives layer one by one, and can also form [the laminating interface of a transparency reflecting layer and a metallic reflective layer] an information-display layer further at the part.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail based on a drawing. In addition, drawing 1 is the cross-section schematic diagram showing an example of this invention optical diffraction pattern formation object 1, and this invention optical diffraction pattern formation object 1 comes to carry out the laminating of the transparency reflecting layer 3 and the metallic reflective layer 4 to relief side 2a of the optical diffraction pattern formation layer 2 one by one like an example to illustrate.

[0010] That from which the optical diffraction pattern formation layer 2 and a refractive index differ is suitably chosen in order to be formed with the thin film of a transparent metallic oxide in the visible region and to raise the reflective effectiveness of the transparency reflecting layer 3 as a metallic oxide, and although the difference of the refractive index should just be 0.1 or more, the transparency reflecting layer 3 in this invention optical diffraction pattern formation object 1 is 0.3 or more preferably, and is 0.5 or more more preferably. Moreover, although the thickness of the transparency reflecting layer 3 should just be the transparency field of the ingredient which forms a thin film, it is desirable that it is usually 100-10000A.

[0011] To the metallic oxide used for forming the transparency reflecting layer 3, (Refractive-index:n which are the metallic oxide concerned are written in addition by parenthesis writing) For example, Fe 2O₃ (n= 2.7), TiO₂ (n= 2.6), PbO (n= 2.6), Bi 2O₃ (n= 2.5), and Ta 2O₅ (n= 2.4), CeO₂ (n= 2.3), CdO (n= 2.2), ZnO (n= 2.1), Although Sb 2O₃ (n= 2.0), WO₃ (n= 2.0), SiO (n= 2.0), In 2O₃ (n= 2.0), ZrO₂ (n= 2.0), Cd 2O₃ (n= 1.8), CaO-SiO₂ (n= 1.8), aluminum 2O₃, etc. are mentioned (n= 1.6) A refractive-index difference with resin which is usually used for forming the optical diffraction pattern formation layer 2 and which is mentioned later is large. Moreover, the point that transparency is also high comparatively cheap to TiO₂ It is desirable and the transparency reflecting layer 3 can be formed using these metallic oxides by general thin film means forming, such as vacuum evaporation technique, the sputtering method, a reactive sputtering method, and the ion plating method.

[0012] Moreover, the metallic reflective layer 4 in this invention optical diffraction pattern formation object 1 It is formed using the large metal of ionization energy rather than the metallic element in the metallic oxide which forms the transparency reflecting layer 3. For example, Cr, Fe, Co, nickel, Cu, Ag, Au, germanium, aluminum, Metal simple substances, such as Mg, Sb, Pb, Cd, Bi, Sn, Se, In, Ga, and Rb, Or according to combination with the metallic oxide which forms the transparency reflecting layer 3, the ingredient is suitably chosen from the alloys which come to combine two or more sorts of these. It can form by vacuum evaporation technique, the sputtering method, the ion plating method, CVD, electroplating, etc., and, as for the thickness, it is desirable that it is 200-1000A. In addition, to form a metallic reflective layer 4 using an alloy, each of the metallic element contained in the alloy concerned needs to consider as what has larger ionization energy than the metallic element in the metallic oxide which forms the transparency reflecting layer 3.

[0013] If it is in this invention, especially the thing for which the metallic reflective layer 4 which carries out a laminating was formed with the large metal of ionization energy rather than the metal in the metallic oxide concerned is important for the transparency reflecting layer 3 which consists of a thin film of a metallic oxide, and it is adopting this configuration. In the optical diffraction pattern formation object 1 which has the lamination which comes to carry out the laminating of the transparency reflecting layer 3 which consists of a thin film of a metallic oxide, and the metallic

reflective layer 4 which consists of a metal thin film to the optical diffraction pattern formation layer 2 one by one, the metallic luster of a metallic reflective layer 4 is maintainable over a long period of time.

[0014] As mentioned above, namely, the phenomenon in which the metallic luster of a metallic reflective layer 4 is lost It has mainly happened by the interface of a metallic reflective layer 4 and the transparency reflecting layer 3. Especially From there being many by which metallic luster is lost when the opaque reflecting layer 3 is formed with the thin film of a metallic oxide It is thought that the oxygen in a metallic oxide shifting to the metal thin film of a metallic reflective layer 4, and oxidizing this is the main causes that metallic luster will be lost. for example, when the transparency reflecting layer 3 was formed with the thin film of titanium oxide, metal aluminum is vapor-deposited to this and a metallic reflective layer 4 is formed in it an interface with the transparency reflecting layer 3 of a metallic reflective layer 4 -- gradually -- whitening -- or the rarefaction was carried out, metallic luster peculiar to aluminum was lost with time, and the particle-like alumina (aluminum 2O3) existed in the part.

[0015] When the ionization energy of Ti atom and aluminum atom is seen, both first ionization energy Are 656 kJ/mol and 577 kJ/mol, respectively and it turns out that the direction of aluminum atom tends to ionize ionization energy small compared with Ti atom. If it is in the condition that the thin film of titanium oxide and the thin film of metal aluminum contacted under the environment where an optical diffraction pattern formation object is used ordinarily, transfer of an electron with time will be performed between Ti atom and aluminum atom, aluminum atom will ionize, and that in which the following chemical reactions occur will be conjectured.

$3\text{TiO(s)} + 2\text{aluminum} \rightarrow 3\text{Ti} + 2\text{aluminum 2O}_3$ [0016] Then, in carrying out the laminating of the thin film and metal thin film of a metallic oxide, this invention person etc. tried the following experiments paying attention to the ionization energy of the metal atom contained in both thin films.

[0017] After carrying out coating formation of the stratum disjunctum, the protective layer was formed in 50micro mPET original fabric of examples of an experiment with acrylic resin. Furthermore, while forming the optical diffraction pattern formation layer with ultraviolet-rays hardenability resin on it, ultraviolet curing of the diffraction grating was engraved and carried out to the front face of this optical diffraction pattern formation layer by the stamper, subsequently to a diffraction-grating forming face titanium oxide was vapor-deposited, the transparency reflecting layer was formed, and the transparency diffraction-grating vacuum evaporationo foil A was obtained.

[0018] On the transparency reflecting layer of this transparency diffraction-grating vacuum evaporationo foil A, the metallic reflective layer was formed with the metal simple substance or alloy shown in Table 1, and further, on it, coating of the vinyl chloride vinyl acetate copolymer system resin was carried out as a heat-sealing layer, and it considered as samples 1-4, respectively.

[0019]

[Table 1]

	金属反射層の材質	金属反射層の色
サンプル1	C u - A 1 合金 (※ 1)	金色
サンプル2	A 1	銀色
サンプル3	C u - S n 合金 (※ 2)	金色
サンプル4	N i	銀色

* 1;Cu:aluminum=85 weight section : 15 weight sections *2;Cu:Sn=60 weight section: 40 weight sections [0020] After carrying out hot printing of the diffraction grating to a vinyl chloride core base material by samples 1-4, the weathering test was performed on the temperature of 60 degrees C, the

humidity HR of 90%, and the conditions of 24 hours.

[0021] For the diffraction grating in which hot printing was carried out by samples 1 and 2, when light penetrated, the natural complexion of a vinyl chloride core base material appeared and X-ray analysis analyzed the presentation, aluminum in a metallic reflective layer is aluminum 2O3. Conversion was carried out and it had oxidized. Here, the 1st ionization energy of 5.98eV and Ti of the 1st ionization energy of aluminum is 6.38eV, and the 1st ionization energy of aluminum is smaller than the 1st ionization energy of Ti.

[0022] After the diffraction grating in which hot printing was carried out by samples 3 and 4 had maintained the metallic luster of a basis, the natural complexion of a vinyl chloride core base material was not seen, but only some oxide was seen by the metallic reflective layer in the component analysis by the X diffraction. Here, the 1st ionization energy of 7.34eV and nickel is 7.63eV, and that of the 1st ionization energy of Sn is [all] larger than the 1st ionization energy of Ti.

[0023] By forming a metal thin film from the result of these examples of an experiment with a metal with larger ionization energy than the metal in a metallic oxide, it could prevent losing the metallic luster of the metal thin film concerned with time, and the knowledge of becoming possible to maintain beautiful metallic luster over a long period of time was acquired, and the configuration of this invention was drawn based on such knowledge.

[0024] By the way, if the optical diffraction pattern as used in the field of this invention means a diffraction grating or a hologram and it is in this invention, the interference fringe of this optical diffraction pattern is formed in the front face of the optical diffraction pattern formation layer 2 as surface relief.

[0025] As an example of the optical diffraction pattern formed in the optical diffraction pattern formation layer 2 The Fresnel hologram, the Fraunhofer hologram, the lens loess Fourier transform hologram, White light playback holograms, such as laser playback holograms, such as an image hologram, and a rainbow hologram, Furthermore, the color hologram, computer hologram using these principles, A hologram display, a multiplexer hologram, the holographic SUSUTE rheogram, A multiplexer hologram, the holographic diffraction grating using a hologram record means, etc. are mentioned. In addition, by producing a diffraction grating mechanically using electron-beam-lithography equipment etc., a diffraction grating, a hologram, etc. from which the diffracted light of arbitration is obtained based on count can also be raised, and these things may be recorded on the optical diffraction pattern formation layer 2 by a single or multiplex.

[0026] In order to form the interference fringe of an optical diffraction pattern in the optical diffraction pattern formation layer 2, the approach of the conventional known can be used. For example, it is desirable that the interference fringe of an optical diffraction pattern does in this way, and forms the interference fringe of an optical diffraction pattern in the optical diffraction pattern formation layer 2 that a resin sheet is placed on this original edition, heating sticking by pressure of both is suitably carried out with a means, and a heating roller etc. should just carry out that embossing reproduces the concavo-convex pattern of the above-mentioned original edition etc., using the original edition recorded in the form of a concavo-convex pattern as a press die in respect of mass-production nature or cost. Moreover, as for the irregularity of the surface relief formed in the optical diffraction pattern formation layer 2, a pitch is usually formed for the difference of elevation of 0.1-20 micrometers and irregularity so that it may be set to about 0.01-1 micrometer.

[0027] Although the optical diffraction pattern formation layer 2 is formed with the ingredient which has transparency, it may be colored extent which has the light transmission nature which can see through the solid image of an optical diffraction pattern. In order to color the optical diffraction pattern formation layer 2, for example, direct dye, acid dye, Basic dye, mordant dye, vat dye, a flowing-down color, solubilized vat dye, an eye ZOKKU color, Colors, such as reactive dye, cationic dye, a disperse dye, oxidation dye, and metal complex dye, A nitro pigment, azo pigment, an anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, Cation mold organic pigments, such as neutral mold organic pigments, such as an azine system pigment, a triphenylmethane color system pigment, and a xanthene system pigment, Inorganic pigments, such as anion mold organic pigments, such as azo pigment and a triphenylmethane color system pigment, a cobalt system pigment, an iron system pigment, a vanadium system pigment, a mercury system pigment, a lead system pigment, a

sulfide system pigment, and a selenium system pigment, etc. can be used.

[0028] In coloring the optical diffraction pattern formation layer 2, the light transmittance changes also with thickness of the optical diffraction pattern formation layer 2, but it is desirable that white light permeability is 50% or more, and 10% or less of thing has the still more desirable haze value measured by the hazemeter. If the playback image of an optical diffraction pattern does not look it clear that white light permeability is less than 50%, but it becomes deficient in a cubic effect and the haze value by the hazemeter exceeds 10%, the cloudiness of opalescence will arise for the background of the playback image of an optical diffraction pattern, the clearness of a playback image will be lost also in this case, and a cubic effect will become scarce.

[0029] To the color and pigment which are used for coloring the optical diffraction pattern formation layer 2 The quality of the material of the optical diffraction pattern formation layer 2, its formation approach, and the endurance over processing performed to the optical diffraction pattern formation layer 2 are required. for example, in forming by ionizing-radiation hardening mold resin which mentions the optical diffraction pattern formation layer 2 later Since ionizing radiation, such as ultraviolet rays of a considerable amount and an electron ray, is irradiated after embossing of surface relief, Although what does not have tenebrescence to such ionizing radiation is used, it is desirable, and it chooses suitably besides still such endurance from what mentioned above the color used in consideration of many physical properties, such as chemical resistance, solvent resistance, plasticizer-proof nature, and wash robustness, and the pigment.

[0030] In dyeing here using a pigment, generally, light transmission nature tends to become a problem and gets wet to the particle size of a pigment, and surrounding resin, it is necessary to take into consideration about dispersibility, if particle size is too large, transparency will fall and it will get wet, and if dispersibility is bad, cloudiness will arise. For this reason, as for the particle size of a pigment, it is desirable that it is 1/2 or less [of the wavelength of light], and it is desirable to use the masterbatch which distributed and got wet to resin in a coprecipitation method, roll milling, NIKUSUTORUJINGU, etc. at high concentration, and raised dispersibility, a master pellet, etc.

[0031] As an ingredient which constitutes the optical diffraction pattern formation layer 2, the synthetic resin which can form the interference fringe of an optical diffraction pattern is used. In such synthetic resin, a polyvinyl chloride, an acrylic (for example, polymethylmethacrylate etc.), Thermoplastics, such as polystyrene and a polycarbonate, unsaturated polyester, Thermosetting resin, such as a melamine and epoxy, polyester (meta) acrylate, Urethane (meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, polyether (meta) acrylate, Ionizing-radiation hardenability resin, such as polyol (meta) acrylate, melamine (meta) acrylate, or triazine system (meta) acrylate, etc. can be mentioned. To ionizing-radiation hardenability resin as a monomer Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Isoamyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, ethylene glycol di (metha)acrylate, Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, hexanediol di(metha)acrylate, TORIMECHIRORU pro pantry (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, Pori ethylene glycol di(metha) acrylate, propyleneglycol diglycidylether di(meta)acrylate, The monomer which has radical polymerization nature partial saturation radicals, such as Pori propyleneglycol diglycidylether di (meta)acrylate and sorbitol tetraglycidyl ether tetrapod (meta) acrylate, can be added.

[0032] Moreover, as for the synthetic resin used for the optical diffraction pattern formation layer 2, it is desirable to use that from which the shape of minute tooth of the interference fringe of an optical diffraction pattern can be easily embossed by hot press etc., it hardens after embossing, and sufficient endurance is acquired, and the ionizing-radiation hardenability resin which has thermoforming nature, reaction hardening mold resin, etc. are used preferably.

[0033] What introduced the radical polymerization nature partial saturation radical by approach (b) which mentions following compound (1) - (8) later to a polymerization or the polymer which carried out copolymerization as ionizing-radiation hardenability resin which has thermoforming nature - (d) is mentioned.

(1) The monomer which has a hydroxyl group : N-methylol(metha)acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-

phenoxy propyl (meta) acrylate, etc.

(2) The monomer which has a carboxyl group : (meta) an acrylic acid, acryloyloxyethyl (meta) mono-succinate, etc.

(3) The monomer which has an epoxy group : glycidyl (meta) acrylate etc.

(4) The monomer which has a horse mackerel RIJIRU radical : 2-aziridinyl ethyl (meta) acrylate, 2-aziridinyl propionic-acid allyl compound, etc.

(5) The monomer which has an amino group : (meta) acrylamide, die acetone (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, etc.

(6) The monomer which has a sulfone radical : 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid etc.

(7) The monomer which has an isocyanate radical : the addition product of the radical polymerization nature monomer which has 2 and 4-toluene diisocyanate, diisocyanate, such as an one mol addition product of one-mol pairs of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and active hydrogen etc.

(8) In order to adjust the glass transition point of the further above-mentioned copolymer or to adjust the physical properties of the hardening film, copolymerization of the above-mentioned compound, this compound, and the copolymerizable following monomers can be carried out. As for a copolymerizable monomer, for example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0034] The ionizing-radiation hardenability resin which has thermoforming nature is obtained by making the polymer obtained as mentioned above react by approach (b) described below - (d), and introducing a radical polymerization nature partial saturation radical.

(b) In the case of the polymer of the monomer which has a hydroxyl group, or a copolymer, carry out the condensation reaction of the monomer which has carboxyl groups, such as an acrylic acid (meta).

(b) In the case of the polymer of the monomer which has a carboxyl group and a sulfone radical, or a copolymer, carry out the condensation reaction of the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group.

(c) In the case of the polymer of the monomer which has an epoxy group, an isocyanate radical, or an aziridinyl radical, or a copolymer, carry out the addition reaction of the monomer which has the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group, or a carboxyl group.

(d) In the case of the polymer of the monomer which has a hydroxyl group or a carboxyl group, or a copolymer, the addition reaction of the addition product of one mol of one-mol pairs of the monomer which has the monomer or aziridinyl radical which has an epoxy group, or a diisocyanate compound and a hydroxyl-group content acrylic ester monomer may be carried out.

[0035] Moreover, a monomer which was mentioned above, and the ionizing-radiation hardenability resin of the above-mentioned thermoforming nature can also be mixed and used. Although the above-mentioned thing can fully be hardened by electron beam irradiation, when making it harden by UV irradiation, what generates a radical by UV irradiation, such as benzoin ether, such as a benzoquinone, a benzoin, and benzoin methyl ether, and halogenation acetophenones, can be used for it as a sensitizer.

[0036] The optical diffraction pattern formation layer 2 constituted with these synthetic resin is 0.5-50 micrometers preferably [can carry out coating formation by general print processes, such as a coating method of common use, and offset printing silk print processes, the printing methods, such as the gravure coat method, the die coat method, the knife coat method, and the roll coat method, and / the thickness / that it is 0.1-10 micrometers], and more preferably.

[0037] Like, form the optical diffraction pattern formation layer 2 on the base material sheet 8 through stratum disjunctum 7 if needed, and the laminating of the transparency reflecting layer 3 and a metallic reflective layer 4 which were mentioned above is carried out to relief side 2a of the optical diffraction pattern formation layer 2 concerned one by one. if it is in this invention -- ***** --

Furthermore, the adhesives layer 6 can also be formed on a metallic reflective layer 4, and imprint formation of the desired optical diffraction pattern formation object can be easily carried out at an imprint object with constituting this invention optical diffraction pattern formation object 1 in this way, using this invention optical diffraction pattern formation object 1 as an imprint sheet.

[0038] The about 3-25-micrometer thing which has a certain amount of rigidity and thermal resistance as a base material sheet 8 is used. Specifically Various converted papers, such as a condenser paper, or polyester, polystyrene, Polypropylene, Pori Sall John, polyphenylene sulfide, polyethylene terephthalate, Although the synthetic-resin sheet which consists of polyethylenenaphthalate, 1, 4-polish clo hexylene dimethyl terephthalate, aramid, a polycarbonate, polyvinyl alcohol, cellophane, etc. can be illustrated Dimensional stability, thermal resistance, tough nature, etc. to especially polyethylene terephthalate is desirable.

[0039] In order that stratum disjunctum 7 may raise detachability and foil piece nature, it is prepared by the thickness of about 0.1-1.0 micrometers if needed. Moreover, what has transparency as the quality of the material according to the quality of the material of the base material sheet 8 is chosen suitably. Acrylic ester system resin, vinyl chloride system resin, vinyl acetate system resin, (Meta) Urethane system resin, melanin system resin, polyester system resin, cellulose system resin, Styrene resin, silicone, the waxes that use a hydrocarbon as a principal component, chlorinated rubber, casein, various interface slippage agents, a metallic oxide, etc. can be illustrated, and these things may be used independently, or may mix and use two or more sorts. In addition, if base material sheet 8 the very thing has detachability, there is especially no need of forming stratum disjunctum 7, and the surface protective layer which protects the optical diffraction pattern formation layer 2 after imprinting in the location in which stratum disjunctum 7 is formed in this case can also be prepared.

[0040] Moreover, the adhesives layer 6 is suitably chosen according to the application of an imprint object, and can be conventionally formed using well-known sensible-heat adhesives or adhesion material, acrylic resin, vinyl system resin, polyester system resin, urethane system resin, amide system resin, epoxy system resin, etc. are mentioned as sensible-heat adhesives, and the thing of acrylic and a rubber system is mentioned as a binder.

[0041] furthermore -- this invention -- ***** -- the information-display layer 5 can be formed in a part of laminating interface of the transparence reflecting layer 3 and a metallic reflective layer 4 like, and the predetermined information by an alphabetic character, a graphic form, a notation, the pattern, patterns, these association, or association with these and color is recorded on the information-display layer 5 concerned.

[0042] It comes to form by printing in the ink which used the binder which is excellent in adhesion with the transparence reflecting layer 3, and the above-mentioned information-display layer 5 may have the transparency of extent with which a metallic reflective layer 4 is observed by being transparent, even if the information-display layer 5 concerned is colored extent with which a metallic reflective layer 4 is concealed. What was excellent in the adhesive property which has big polarities, such as epoxy system resin, urethane system resin, polyester system resin, and vinyl acetate system resin, as the above-mentioned binder here is desirable.

[0043] Moreover, as the formation approach of the information-display layer 5, the approach of printing on the front face of the transparence reflecting layer 3 by silk printing, offset printing, letterpress printing, etc., the approach of carrying out imprint formation using an imprint sheet, etc. can be mentioned.

[0044] By forming such an information-display layer 5 in a part of laminating interface of the transparence reflecting layer 3 and a metallic reflective layer 4 in this invention The solid image which carries out image formation by the reflected light from the transparence reflecting layer 3, and the solid image which carries out image formation by the reflected light from the metallic reflective layer 4 located in the lower layer side of an information-display layer It should be made to side with the information which recorded the transparence reflecting layer 3 on the information-display layer 5 spaced and observed, and the fanciness and security nature of this invention optical diffraction pattern formation object 1 should be excelled further.

[0045]

[Effect of the Invention] If it is in this invention optical diffraction pattern formation object as explained above, the metallic luster of a metallic reflective layer is maintainable over a long period of time by forming the metallic reflective layer which carries out a laminating to the transparence reflecting layer which consists of a thin film of a metallic oxide with a metal with larger ionization energy than the metal in the metallic oxide concerned.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-116016

(43)公開日 平成10年(1998)5月6日

(51)Int.Cl.[®]

G 0 3 H 1/18
B 3 2 B 15/08
B 4 2 D 15/10
B 4 4 C 1/17

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 H 1/18
B 3 2 B 15/08 H
B 4 2 D 15/10 5 0 1 G
B 4 4 C 1/17 H

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-287567

(22)出願日 平成8年(1996)10月9日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 田島 真治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 吉田 宏治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

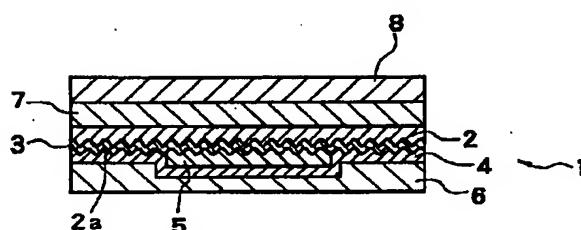
(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 光回折パターン形成体

(57)【要約】

【課題】金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1において、金属反射層4の金属光沢が経時に失われてしまわないようにする。

【解決手段】光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層2のレリーフ面2aに、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1であって、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層4を形成する。



- 1 : 光回折パターン形成体
- 2 : 光回折パターン形成層
- 2a : レリーフ面
- 3 : 透明反射層
- 4 : 金属反射層
- 5 : 情報表示層
- 6 : 接着剤層
- 8 : 基材シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層のレリーフ面に、透明反射層と金属反射層とを順次積層してなる光回折パターン形成体において、金属酸化物の薄膜により透明反射層を形成するとともに、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層を形成してなることを特徴とする光回折パターン形成体。

【請求項2】 TiO_2 からなる薄膜により透明反射層を形成した請求項1記載の光回折パターン形成体。

【請求項3】基材シート上に光回折パターン形成層、透明反射層、金属反射層、接着剤層を順次積層してなる請求項1、又は2記載の光回折パターン形成体。

【請求項4】透明反射層と金属反射層との積層界面の一部に情報表示層が形成された請求項1、2、又は3記載の光回折パターン形成層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光回折パターン形成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、装飾性や、セキュリティ性に優れているという理由から、クレジットカード、キャッシュカード、各種金券類等の多くには、立体的な三次元画像を再生することができる回折格子やホログラム等の光回折パターン形成体が設けられるようになってきている。

【0003】本出願人は、このような光回折パターン形成体の一つとして、光回折パターンの干渉縞を表面レリーフとして形成した光回折パターン形成層のレリーフ面に、光回折パターン形成層とは屈折率の異なる物質からなる透明反射層と、当該透明反射層の下層の一部に形成される情報表示層と、所望の金属光沢を有する金属薄膜によって形成された金属反射層とを順次積層してなるものを先に提案している（特開平7-129069号公報）。

【0004】かかる光回折パターン形成体は、これを透明反射層側から観察したときに、透明反射層からの反射光によって結像する立体画像と、情報表示層の下層側に位置する金属反射層からの反射光によって結像する立体画像とを、透明反射層を透かして観察される情報表示層に記録した情報に同調させることができ、また、光回折パターンによる再生像の背景には金属反射層の美麗な金属光沢が現れるため、従来公知の光回折パターン形成体に比べて、装飾性やセキュリティ性をよりいっそう優れたものとができるという利点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の如き構成で光回折パターン形成体を作製すると、得られる光回折パターン形成体のなかには、金属反射層の金属

光沢が経時に失われていき、当該金属反射層からの反射光による立体画像も得られなくなってしまうというものが一部に見受けられていた。

【0006】本発明者らは、このような問題が生じる原因を究明するとともに、これを解決すべく鋭意研究を重ねた結果、金属光沢が失われていく現象は、主に、金属反射層と透明反射層との界面で起こり、また、両層を形成する材質の組み合わせによっても金属薄膜の金属光沢が失われてしまうものと、そうでないものとがあり、不透明反射層は金属酸化物の薄膜により形成することがあるが、特に、この場合に金属光沢が失われていくものが多いという知見を得、かかる知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明光回折パターン形成体は、光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層のレリーフ面に、透明反射層と金属反射層とを順次積層してなる光回折パターン形成体において、金属酸化物の薄膜により透明反射層を形成するとともに、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層を形成してなることを特徴とする。

【0008】本発明にあっては透明反射層を TiO_2 からなる薄膜により形成するのが好ましい。また、本発明光回折パターン形成体は、基材シート上に光回折パターン形成層、透明反射層、金属反射層、接着剤層を順次積層してなる構成とすることもでき、更に、透明反射層と金属反射層との積層界面には、その一部に情報表示層を形成することもできる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づき詳細に説明する。尚、図1は本発明光回折パターン形成体1の一例を示す断面概略図であり、本発明光回折パターン形成体1は、図示する一例のように光回折パターン形成層2のレリーフ面2aに、透明反射層3と金属反射層4とを順次積層してなるものである。

【0010】本発明光回折パターン形成体1における透明反射層3は、可視領域で透明な金属酸化物の薄膜により形成されており、金属酸化物としては透明反射層3の反射効率を高めるべく光回折パターン形成層2と屈折率の異なるものが適宜選択され、その屈折率の差は0.1以上であれば良いが、好ましくは0.3以上であり、より好ましくは0.5以上である。また、透明反射層3の膜厚は、薄膜を形成する材料の透明領域であれば良いが、通常は100~10000Åであるのが好ましい。

【0011】透明反射層3を形成するのに用いる金属酸化物には（当該金属酸化物の屈折率：nをカッコ書きで付記する）、例えば、 Fe_2O_3 （n=2.7）、 TiO_2 （n=2.6）、 PbO （n=2.6）、 Bi_2O_3 （n=2.5）、 Ta_2O_5 （n=2.4）、 CeO

Zn_2O ($n=2.3$)、 CdO ($n=2.2$)、 ZnO ($n=2.1$)、 Sb_2O_3 ($n=2.0$)、 WO_3 ($n=2.0$)、 SiO ($n=2.0$)、 In_2O_3 ($n=2.0$)、 ZrO_2 ($n=2.0$)、 Cd_2O_3 ($n=1.8$)、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($n=1.8$)、 Al_2O_3 ($n=1.6$) 等が挙げられるが、光回折パターン形成層2を形成するのに通常用いられる後述するような樹脂との屈折率差が大きく、また、透明性も高く比較的安価であるという点から TiO_2 が好ましく、透明反射層3はこれらの金属酸化物を用いて真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法等の一般的な薄膜形成手段により形成することができる。

【0012】また、本発明光回折パターン形成体1における金属反射層4は、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属元素よりもイオン化工エネルギーの大きい金属を用いて形成され、例えば、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Ge、Al、Mg、Sb、Pb、Cd、Bi、Sn、Se、In、Ga、Rb等の金属単体、又はこれらを二種以上組み合わせてなる合金のなかから、透明反射層3を形成する金属酸化物との組み合わせに応じてその材料を適宜選択し、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD、電気メッキ等により形成することができ、その厚みは200～1000Åであるのが好ましい。尚、合金を用いて金属反射層4を形成する場合には、当該合金中に含まれる金属元素の各々が、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属元素よりもイオン化工エネルギーの大きいものとする必要がある。

【0013】本発明にあっては、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3に積層する金属反射層4を、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化工エネルギーの大きい金属で形成したことが特に重要であり、かかる構成を採用することで、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1において、金属反射層4の金属光沢を長期にわたって維持することができる。

【0014】即ち、前述したように、金属反射層4の金属光沢が失われる現象は、主に、金属反射層4と透明反射層3との界面で起こっており、特に、不透明反射層3を金属酸化物の薄膜により形成した場合に金属光沢が失

われていくものが多いことから、金属酸化物中の酸素が金属反射層4の金属薄膜に移行してこれを酸化してしまうことが金属光沢が失われてしまう主な原因となっていると思われ、例えば、酸化チタンの薄膜により透明反射層3を形成し、これに金属アルミニウムを蒸着して金属反射層4を形成した場合には、金属反射層4の透明反射層3との界面が次第に白色化、若しくは透明化してアルミニウム特有の金属光沢が経時的に失われていってしまい、その部分には微粒子状のアルミナ (Al_2O_3) が存在していた。

【0015】 Ti 原子と Al 原子のイオン化工エネルギーをみてみると、両者の第一イオン化工エネルギーは、それぞれ 656 kJ/mol 、 577 kJ/mol であり、 Ti 原子に比べて Al 原子の方がイオン化工エネルギーが小さくイオン化し易いことが判り、光回折パターン形成体が普通に使用される環境下で酸化チタンの薄膜と金属アルミニウムの薄膜とが接触した状態にあると、 Ti 原子と Al 原子との間で経時的な電子の授受が行なわれて Al 原子がイオン化し、以下の化学反応が起こるものと推測される。



【0016】そこで、本発明者等は、金属酸化物の薄膜と金属薄膜とを積層するにあたり、両薄膜中に含まれる金属原子のイオン化工エネルギーに着目して以下の実験を試みた。

【0017】実験例

$50\mu\text{m PET}$ 原反に剥離層を塗工形成した後、アクリル樹脂により保護層を形成した。更にその上に紫外線硬化性樹脂により光回折パターン形成層を形成するとともに、該光回折パターン形成層の表面にスタンパーで回折格子を刻設して紫外線硬化し、次いで回折格子形成面に酸化チタンを蒸着して透明反射層を形成して透明回折格子蒸着箔Aを得た。

【0018】この透明回折格子蒸着箔Aの透明反射層の上に、表1に示す金属単体又は合金により金属反射層を形成し、更にその上にヒートシール層として塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系樹脂を塗工してそれサンプル1～4とした。

【0019】

【表1】

	金属反射層の材質	金属反射層の色
サンプル1	Cu-Al合金(※1)	金色
サンプル2	Al	銀色
サンプル3	Cu-Sn合金(※2)	金色
サンプル4	Ni	銀色

※1; Cu : Al = 85重量部 : 15重量部

※2; Cu : Sn = 60重量部 : 40重量部

【0020】サンプル1～4により塩化ビニルコア基材に回折格子を熱転写した後、温度60°C、湿度90%RH、24時間の条件で耐候性試験を行なった。

【0021】サンプル1、2により熱転写された回折格子は、光が透過して塩化ビニルコア基材の地肌が現れ、X線解析により組成を分析したところ、金属反射層中のAlがAl₂O₃に変成し、酸化していた。ここで、Alの第1イオン化エネルギーは5.98eV、Tiの第1イオン化エネルギーは、6.38eVであり、Alの第1イオン化エネルギーは、Tiの第1イオン化エネルギーよりも小さい。

【0022】サンプル3、4により熱転写された回折格子は、もとの金属光沢を保った状態で塩化ビニルコア基材の地肌はみられず、X線回折による組成分析では、金属反射層には若干の酸化物しかみられなかった。ここで、Snの第1イオン化エネルギーは7.34eV、Niの第1イオン化エネルギーは7.63eVであり、いずれもTiの第1イオン化エネルギーよりも大きい。

【0023】これらの実験例の結果から、金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーの大きい金属により金属薄膜を形成することによって、当該金属薄膜の金属光沢が経時に失われてしまうのを防ぐことができ、美麗な金属光沢を長期にわたって維持することができるという知見を得、このような知見に基いて本発明の構成が導き出された。

【0024】ところで、本発明でいう光回折パターンとは回折格子、又はホログラムを意味し、本発明にあっては、かかる光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして光回折パターン形成層2の表面に形成されている。

【0025】光回折パターン形成層2に形成される光回折パターンの具体例としては、フレネルホログラム、フラウンホーファーホログラム、レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザー再生ホログラム、レインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、更に、これらの原理を利用したカラーホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレックスホログラム、ホログラフィックスステレ

オグラム、マルチプレックスホログラムや、ホログラム記録手段を利用したホログラフィック回折格子等が挙げられ、その他、電子線描画装置等を用いて機械的に回折格子を作製することにより計算に基いて任意の回折光が得られる回折格子やホログラム等をあげることもでき、光回折パターン形成層2にはこれらのものが単一、又は多重に記録されていても良い。

【0026】光回折パターンの干渉縞を光回折パターン形成層2に形成するには、従来既知の方法を利用することができる。例えば、光回折パターンの干渉縞が凹凸模様の形で記録された原版をプレス型として用い、この原版上に樹脂シートを置いて加熱ロール等の適宜手段によって両者を加熱圧着し、上記原版の凹凸模様をエンボスにより複製する等すれば良く、このようにして光回折パターン形成層2に光回折パターンの干渉縞を形成するのは量産性やコスト面で好ましい。また、光回折パターン形成層2に形成される表面レリーフの凹凸は、通常、ピッチが0.1～20μm、凹凸の高低差が0.01～1μm程度となるように形成される。

【0027】光回折パターン形成層2は、透明性を有する材料により形成されるが、光回折パターンの立体画像を透視可能な光透過性を有する程度に着色されていても良い。光回折パターン形成層2を着色するには、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、建染染料、流下染料、可溶性建染染料、アイゾック染料、反応染料、カチオン染料、分散染料、酸化染料、金属錯塩染料等の染料や、ニトロ系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、アジン系顔料等の中性型有機顔料、トリフェニルメタン系顔料、キサンテン系顔料等の陽イオン型有機顔料、アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料等の陰イオン型有機顔料、コバルト系顔料、鉄系顔料、バナジウム系顔料、水銀系顔料、鉛系顔料、硫化物系顔料、セレン系顔料等の無機顔料等を用いることができる。

【0028】光回折パターン形成層2を着色するにあたり、その光透過率は光回折パターン形成層2の厚みによつても異なるが、白色光透過率が50%以上であるのが

好ましく、更に、ヘイズメーターにより測定される疊価が10%以下のものが好ましい。白色光透過率が50%未満であると光回折パターンの再生画像が鮮明に見えず立体感に乏しくなり、ヘイズメーターによる疊価が10%を超えると、光回折パターンの再生画像の背景に乳白色の疊りが生じ、この場合にも再生画像の鮮明さが失われ、立体感が乏しくなってしまう。

【0029】光回折パターン形成層2を着色するのに用いられる染料や顔料には、光回折パターン形成層2の材質やその形成方法、及び光回折パターン形成層2に対して行なわれる加工に対する耐久性が要求され、例えば、光回折パターン形成層2を後述するような電離放射線硬化型樹脂で形成する場合には、表面レリーフのエンボス後に相当量の紫外線や電子線等の電離放射線が照射されるため、これらの電離放射線に対して変褪色のないものを使用するが好ましく、更に、このような耐久性の他に、耐薬品性、耐溶剤性、耐可塑剤性、洗濯堅牢性等の諸物性を考慮して使用する染料や顔料を前述したようなものの中から適宜選択する。

【0030】ここで、顔料を用いて染色する場合には一般に光透過性が問題になり易く、顔料の粒径、周囲の樹脂に対する漏れ、分散性について考慮する必要があり、粒径が大き過ぎると透明性が低下し、漏れ、分散性が悪いと疊りが生じてしまう。このため、顔料の粒径は光の波長の1/2以下であるのが好ましく、共沈法、ロールミリング、ニクストルージング等で樹脂に高濃度に分散して、漏れ、分散性を向上させたマスターbatch、マスターペレット等を用いるのが好ましい。

【0031】光回折パターン形成層2を構成する材料としては、光回折パターンの干渉縞を形成することができる合成樹脂が用いられる。このような合成樹脂には、ポリ塩化ビニル、アクリル（例えば、ポリメチルメタクリレート等）、ポリスチレン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン、エポキシ等の熱硬化性樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、若しくはトリアジン系（メタ）アクリレート等の電離放射線硬化性樹脂等を挙げることができ、電離放射線硬化性樹脂にはモノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチ

ロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトルテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラ（メタ）アクリレート等のラジカル重合性不飽和基を有する单量体等を添加することができる。

【0032】また、光回折パターン形成層2に用いる合成樹脂は、加熱プレス等により光回折パターンの干渉縞の微小凹凸形状を容易にエンボスすることができ、エンボス後には硬化して充分な耐久性が得られるものを用いるのが好ましく、熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂や、反応硬化型樹脂等が好ましく用いられる。

【0033】熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂としては、以下の化合物（1）～（8）を重合若しくは共重合させた重合体に対し、後述する方法（イ）～（ニ）によりラジカル重合性不飽和基を導入したものが挙げられる。

（1）水酸基を有する单量体：N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等。

（2）カルボキシル基を有する单量体：（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネット等。

（3）エポキシ基を有する单量体：グリシジル（メタ）アクリレート等。

（4）アジリジル基を有する单量体：2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等。

（5）アミノ基を有する单量体：（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等。

（6）スルファン基を有する单量体：2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルファン酸等。

（7）イソシアネート基を有する单量体：2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの1モル対1モル付加物等のジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性单量体の付加物等。

（8）さらに、上記の共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共に重合可能な以下のような单量体

とを共重合させることができる。共重合可能な单量体は、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】上述のようにして得られた重合体を以下に述べる方法(イ)～(ニ)により反応させ、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂が得られる。

(イ) 水酸基を有する单量体の重合体又は共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する单量体等を縮合反応させる。

(ロ) カルボキシル基、スルファン基を有する单量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する单量体を縮合反応させる。

(ハ) エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する单量体の重合体、又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する单量体若しくはカルボキシル基を有する单量体を付加反応させる。

(ニ) 水酸基あるいはカルボキシル基を有する单量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する单量体あるいはアジリジニル基を有する单量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル单量体の1モル対1モルの付加物を付加反応させてもよい。

【0035】また、前述したような单量体と上記の熱成形性の電離放射線硬化性樹脂とを混合して用いることができる。上記のものは、電子線照射により充分に硬化可能であるが、紫外線照射により硬化させる場合には、増感剤として、ベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類等の紫外線照射によりラジカルを発生するものを用いることができる。

【0036】これらの合成樹脂によって構成される光回折パターン形成層2は、グラビアコート法、ダイコート法、ナイフコート法、ロールコート法等の慣用のコーティング法や、オフセット印刷法、シルク印刷法、活版印刷法等の一般の印刷法により塗工形成することができ、その厚さは0.1～10μmであるのが好ましく、より好ましくは0.5～50μmである。

【0037】本発明にあっては、図示すように、必要に応じて剥離層7を介し、基材シート8上に光回折パターン形成層2を形成して当該光回折パターン形成層2のリリーフ面2aには前述したような透明反射層3と金属反射層4とを順次積層し、更に金属反射層4の上に接着剤層6を形成することもでき、本発明光回折パターン形成体1をこのように構成することで、本発明光回折パター

ン形成体1を転写シートとして用いて所望の光回折パターン形成体を転写対象物に容易に転写形成することができる。

【0038】基材シート8としては、ある程度の剛性と耐熱性を有する3～25μm程度のものが用いられ、具体的には、コンデンサーペーパー等の各種加工紙、又はポリエステル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリサルファン、ポリフェニレンサルファイト、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、アラミド、ポリカーボネット、ポリビニルアルコール、セロファン等からなる合成樹脂シートを例示することができるが、寸法安定性、耐熱性、強靭性等からポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0039】剥離層7は、剥離性、溶切れ性を向上させるために必要に応じて0.1～1.0μm程度の厚みで設けられるものである。また、その材質として、基材シート8の材質に応じて透明性を有するものが適宜選択され、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、メラニン系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、スチレン系樹脂、シリコーン、炭化水素を主成分とするワックス類、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等を例示することができ、これらのは単独で用いても又は2種以上を混合して用いても良い。尚、基材シート8自体が剥離性を有していれば剥離層7を設ける必要は特になく、この場合には剥離層7が設けられる位置に転写後の光回折パターン形成層2を保護する表面保護層を設けることもできる。

【0040】また、接着剤層6は転写対象物の用途に応じて適宜選択され、従来公知の感熱接着剤や粘着材を用いて形成することができ、感熱接着剤としては、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられ、粘着剤としては、アクリル系、ゴム系のものが挙げられる。

【0041】更に、本発明では、図示すように透明反射層3と金属反射層4との積層界面の一部に情報表示層5を形成しておくことができ、当該情報表示層5には、文字、図形、記号、模様、絵柄、若しくはこれらの中の結合又はこれらと色彩との結合による所定の情報が記録されている。

【0042】上記情報表示層5は、例えば、透明反射層3との密着性に優れるバインダーを使用したインキで印刷することによって形成することができ、当該情報表示層5は金属反射層4が隠蔽される程度に着色されていても、金属反射層4が透けて観察される程度の透明性を有していても良い。ここで、上記バインダーとしてはエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の大きな極性を有する接着性に優れた

ものが好ましい。

【0043】また、情報表示層5の形成方法としては、シルク印刷、オフセット印刷、活版印刷等により透明反射層3の表面に印刷する方法や、転写シートを用いて転写形成する方法等を挙げることができる。

【0044】本発明においてこのような情報表示層5を透明反射層3と金属反射層4との積層界面の一部に形成しておくことにより、透明反射層3からの反射光によって結像する立体画像と、情報表示層の下層側に位置する金属反射層4からの反射光によって結像する立体画像とを、透明反射層3を透かして観察される情報表示層5に記録した情報に同調させ、本発明光回折パターン形成体1の装飾性やセキュリティ性をよりいっそう優れたものとすることができる。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明光回折パターン形成体にあっては、金属酸化物の薄膜からなる透明

反射層に積層する金属反射層を、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーの大きい金属で形成することにより、金属反射層の金属光沢を長期にわたって維持することができる。

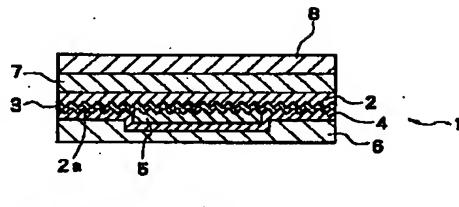
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明転写シートの一例を示す縦断概略面図である。

【符号の説明】

1	光回折パターン形成体
2	光回折パターン形成層
2a	レリーフ面
3	透明反射層
4	金属反射層
5	情報表示層
6	接着剤層
8	基材シート

【図1】



- 1 : 光回折パターン形成体
- 2 : 光回折パターン形成層
- 2a : レリーフ面
- 3 : 透明反射層
- 4 : 金属反射層
- 5 : 情報表示層
- 6 : 接着剤層
- 8 : 基材シート